

Request Form for Translation

Translation Branch
The world of foreign prior art to you



U. S. Serial No. :

331,959

Requester's Name:

Margaret Moore

Phone No. :

308-4334

Fax No. :

Office Location:

CP3 B32

Art Unit/Org. :

1712

Group Director:

Fisher/Stone

Is this for Board of Patent Appeals?

NO

Date of Request:

4/5/00

Date Needed By:

5/5/00

(Please do not write ASAP-indicate a specific date)

PTO 2000-2397

S.T.I.C. Translations Branch

Phone:

308-0881

Fax:

308-0989

Location:

Crystal Plaza 3/4
Room 2C01

SPE Signature Required for RUSH:

Document Identification (Select One):

(Note: Please attach a complete, legible copy of the document to be translated to this form)

1. P

Patent

Document No.

50-97644

Language

Japan

Country Code

JP

Publication Date

8/75

No. of Pages

(filled by STIC)

2. _____

Article

Author

Language

Country

3. _____

Other

Type of Document

Country

Language

Document Delivery (Select Preference):

P Delivery to nearest EIC/Office

Date: _____ (STIC Only)

Call for Pick-up

Date: 5-1-00 (STIC Only)

Fax Back

Date: _____ (STIC Only)

STIC USE ONLY

Copy/Search

Processor:

GP

Date assigned:

4/6/00

Date filled:

4/6/00

Equivalent found:

Yes/No

Doc. No.:

Country:

Remarks:

Translation

Date logged in:

4/6/00

PTO estimated words:

3770

Number of pages:

In-House Translation Available:

In-House:

Translator:

Assigned:

Returned:

Contractor:

Name:

Priority:

Sent:

Returned:

MC

5-11-00

5-1-00

⑨ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 50-97644

⑬公開日 昭50.(1975) 8. 2

⑫特願昭 49-73

⑭出願日 昭48.(1973) 12. 28

審査請求 有 (全6頁)

庁内整理番号

6653 45

6692 48

⑮日本分類

25(1)D81

25(1)A262

⑯Int. Cl²

C08L 83/04

C08K 3/22

C08K 3/22

C08K 3/10

特 許 願

昭和48年12月28日

特許庁長官 斎藤英雄 殿

1. 発明の名称

自己消火性シリコンゴム組成物

2. 発明者

東京都港区新橋5丁目14番地

堀 正 行 (外2名)

3. 特許出願人

東京都港区新橋5丁目3番9号

東芝シリコン株式会社

代表者 和 田 賢

4. 代理人

東京都中央区日本橋横山町105中井ビル

(6389) 弁理士 古 谷 肇

(外1名)

49-000073

式 査 大 木

明 細 書

1. 発明の名称

自己消火性シリコンゴム組成物

2. 特許請求の範囲

(A) フェニル基含有シロキサン単位を0~10モル%、ビニル基含有シロキサン単位を0~2モル%を含有するジオルガノポリシロキサノゴム100重量部、

(B) 補強充填用シリカ10~100重量部、

(C) 有機過酸化物0.1~10重量部、

(D) 上記(A)のジオルガノポリシロキサノゴム100重量部に対して白金の重量で10~150重量部の白金化合物、および

(四) 上記(A)のジオルガノポリシロキサノゴム100重量部に対して、一般式 $(\text{FeO})_x(\text{Fe}_2\text{O}_3)_y$ (ただし、式中xとyの比は0.05~1.0)であらわされる酸化鉄1~30重量部からなることを特徴とする自己消火性シリコンゴム組成物。

3. 発明の詳細な説明

この発明は、自己消火性シリコンゴム組成物に関するもので、特に、加熱や湿気に対して安定な自己消火性シリコンゴム組成物を提供するものである。

従来、火災による危険を防止するために、耐炎性および自己消火性の材料の研究が行なわれている。特に、電気機械ならびに装機は、しばしば火災の原因になるので、できるだけ耐炎性にすぐれた材料を用いる必要がある。さらに、電気的破損が思いもよらぬ大きな災害をひき起こす航空機や船舶においては、たとえその材料が炎にさらされても、操作上支障のないことが要求されている。このような理由により、以前から自己消火性シリコンゴムの開発が強く望まれていた。

これまでの技術として、前記目的を達成するために、シリコンゴム組成物に白金化合物および二酸化チタンを添加することはすでに知られている。例えば、英国特許第1,104,606号明細書によれば、白金化合物が耐炎性シリコ-

ンゴムを得るために用いられている。しかしながら、白金化合物が単独で用いられた場合、満足な自己消火性は得られていない。また、二酸化チタンは以前から耐熱添加剤として知られており、白金化合物と組み合わせてシリコンゴムに添加することも知られている。しかしながら、二酸化チタンの添加は、その結果得られるシリコンゴムの機械的性質の低下と、浸水後の電気的性質の低下をもたらす、好ましくない結果を招く。そして機械的ならびに電気的性質の低下をきたさない範囲内の二酸化チタンの添加では、すぐれた自己消火性が得られないという欠点がある。その上、白金化合物と二酸化チタンを組み合わせてシリコンゴムに添加した場合、その結果得られるシリコンゴムは、加熱や湿気によつて容易に自己消火性を失なうという欠点がある。

この発明は、かかる従来の欠点を除去した、加熱や湿気による影響を受けにくく、しかもすぐれた自己消火性を有するシリコンゴム組成

物を提供しようとするものである。

すなわち、この発明の組成物は、(A)フェニル基含有シロキサン単位を0～10モル％、ビニル基含有シロキサン単位を0～2モル％を含有するジオルガノポリシロキサングム100重量部、(B)補強充填用シリカ10～100重量部、(C)有機過酸化物0.1～10重量部、(D)上記(A)のジオルガノポリシロキサングム100重量部に対して白金の重量で10～150重量部の白金化合物、および(四)上記(A)のジオルガノポリシロキサングム100重量部に対して、一般式 $(FeO)_x(Fe_2O_3)_y$ (ただし、式中xとyの比は0.05～1.0)であらわされる酸化鉄1～30重量部から成るもので、この発明は、上記のいわゆる従来のシリコンゴム組成物に一般式 $(FeO)_x(Fe_2O_3)_y$ であらわされる酸化鉄を添加、配合することによつて、加熱や湿気に対して予期し得ない安定な自己消火性シリコンゴム組成物が得られるという知見に基づくものである。

この発明のシリコンゴム組成物の主体をな

- 3 -

しているジオルガノポリシロキサングムは、通常のシリコンゴムに用いられるものでよく、一般式 $-(R^1)_2R^2SiO-$ であらわされ、フェニル基含有シロキサン単位を0～10モル％、好ましくは0～6モル％、ビニル基含有シロキサン単位を0～2モル％、好ましくは0.1～1モル％含有するものである。(ただし、 R^1 、 R^2 は同種または異種のアルキル基から選ばれるが、主にはメチル基である。)このジオルガノポリシロキサンを構成する単位としては、例えば、ジメチルシロキサン、メチルフェニルシロキサン、ジフェニルシロキサン、メチルビニルシロキサンあるいはフェニルビニルシロキサンなどがあげられる。また、このジオルガノポリシロキサンの末端単位は、トリオルガノシロキシ単位、ヒドロキシ基またはアルコキシ基であつてよく、トリオルガノシロキシ単位としては、例えば、トリメチルシロキシ、ジメチルビニルシロキシ、メチルフェニルビニルシロキシ、メチルジフェニルシロキシおよびこれらの類似物があげられ

- 4 -

る。なお、この種のジオルガノシロキサン中のケイ素1原子に対する結合有機基の数は、1.98～2.002の範囲である。

ここで、ジオルガノポリシロキサングム中のフェニル基含有シロキサン単位を0～10モル％、ビニル基含有シロキサン単位を0～2モル％に規定したのは、次のような理由によるものである。まず、フェニル基の含有量が有機基全数の10％を越えるとシリコンゴムの弾性と加工性が著しく低下するという不利がある。また、ビニル基の含有量が有機基全数の2％を越えるとシリコンゴムの耐熱性が低下するという不利がある。

この発明で用いられる補強充填用シリカは、通常のシリコンゴムに用いられるものでよい。これらの補強充填用シリカは、オルガノシラン、オルガノシロキサン、オルガノシラザンなどの有機ケイ素化合物で予め表面処理されたもの、あるいは混練り時に表面処理されたもの、またはこのような表面処理がなされていないもの

いずれでもよい。シリカの表面処理は、従来公知のいずれの技術で行なわれてもよい。補強充填用シリカの添加量は、ジオルガノポリシロキサンゴム100重量部に対して10~100重量部で、好ましくは20~70重量部である。もし添加量が少ないと、補強効果が不足して十分な機械的強度が得られず、また多すぎると混練りなどにおいて、實際上不可能である。

この発明で用いられる有機過酸化物は、シリコンゴムを硬化するための触媒で、従来のシリコンゴムに用いられているものでよい。例えば、過酸化ビス(2,4-ジクロルベンゾイル)過酸化ベンゾイル、過酸化ジクミル、過酸化ビス(パラジクロルベンゾイル)、 α -ブチルパーベンゾエート、2,5-ビス(α -ブチルパーオキシ)-2,5-ジメチルヘキサン、2,5-ビス(α -ブチルパーオキシ)-2,5-ジメチルヘキシンおよび α -ブチルパーオキシドなどが挙げられる。そして、有機過酸化物の添加量は、ジオルガノポリシロキサン100重量

- 7 -

この発明における重要な成分は、一般式 $(FeO)_x(Fe_2O_3)_y$ であらわされる微粉砕された酸化鉄である。式中 x と y の比は、0.05~1.0であることが必要である。それは、この比が0.05より少ないと十分な自己消火性をもつシリコンゴム組成物が得られないし、また、1.0より多いものはひじょうに不安定で入手が困難だからである。なお、上記一般式において、 x と y の比が1のものは Fe_3O_4 としてもあらわされている。酸化鉄の添加量は、ジオルガノポリシロキサンゴム100重量部に対して、1~30重量部である。それは、この添加量が1重量部より少ないと十分な自己消火性をもつシリコンゴム組成物が得られないし、また、30重量部より多いとシリコンゴム組成物の物性を低下したり、酸化鉄が磁性をもっているために、シリコンゴム組成物の電気特性などに悪影響をおよぼすからである。しかしながら、自己消火性の点だけを考えた場合、30重量部より多い酸化鉄が添加されてもよい。

- 9 -

部に対して0.1~10重量部、好ましくは0.2~3重量部である。

この発明で用いられる白金は、シリコンゴム組成物中に容易に分散し得る白金化合物の形で用いられる。例えば、 $H_2PtCl_6 \cdot nH_2O$ 、 $NaHPtCl_6 \cdot nH_2O$ 、 $KHPtCl_6 \cdot nH_2O$ 、 $Na_2PtCl_6 \cdot nH_2O$ 、 $K_2PtCl_6 \cdot nH_2O$ 、 $PtCl_4 \cdot nH_2O$ 、 $PtCl_2$ 、 $Na_2PtCl_4 \cdot nH_2O$ 、および $H_2PtCl_4 \cdot nH_2O$ が挙げられる。また、これらの白金化合物と脂肪族炭化水素、オクテルアルコール、ビニルシロキサンとの錯体も用いることができる。これらの白金化合物および白金化合物錯体は、シリコンゴム中に添加したときに均一に配合されるように、イソプロパノール、エタノール、ベンゼン、トルエンおよびキシレンなどの有機溶媒に溶解して用いることもできる。白金化合物および白金化合物錯体の添加量は、ジオルガノポリシロキサンゴム100重量部に対して、白金の重量で10~150重量部、好ましくは20~80重量部である。

- 8 -

上記のような必要な各成分に加えて、この発明の自己消火性シリコンゴム組成物は、微粉砕された石英、炭酸カルシウム、ジルコン酸カルシウム、けい酸ジルコニウム、けい酸土、炭酸マンガ、ベンガラ、二酸化チタン、有機リン化合物および本質的にイオウを含まないカーボンブラックなどのうち、1種または2種以上を含有することができる。なお、従来から用いられている耐熱添加剤、酸化防止剤および加工助剤を、この発明のシリコンゴム組成物に添加し得るのはもちろんのことである。

この発明を実施する場合、上記した配合成分の添加順序に制限はなく、任意である。また、混練り法としては、冷混練りもしくは200℃以下での加熱混練りが適用される。ただし、加熱混練りを適用する場合には、有機過酸化物および白金化合物は混合物の冷却後に加えるべきである。

この発明の自己消火性シリコンゴム組成物は、加熱することによつて硬化してすぐれた目

- 10 -

己消火性、弾性ならびに加工性を有するシリコーンゴムとなるものである。また、この発明のシリコーンゴムの自己消火性は、硬化触媒（有機過酸化物）によつてなんら影響されないものである。

次にこの発明の実施例を記載する。

実施例 1

メチルビニルシロキサン単位を0.2モル多含み、粘度2,200万センチストークス（25℃）のポリジメチルシロキサンゴム100重量部、表面がジメチルシロキサン単位で処理された煙霧質シリカ50重量部、加工助剤としてジメチルシクロシランを加水分解して得られた直鎖状シロキサン30重量部および過酸化2,4-ジクロルベンゾイル0.90重量部の混合物を常法の冷混練り法で混練りしてシリコーンゴム原料を調製した。これに重量割合で25%の塩化白金酸を含むイソプロピルアルコール溶液および一般式 $(FeO)_x(Fe_2O_3)_y$ におけるxとyの比が0.05、0.2および1.0である3種類の酸化鉄

を下記表1に示す割合で添加、混合して試験試験料組成物を作つた。表1において示される酸化鉄の量はポリジメチルシロキサン100重量部に対する割合である。また表1の試験試験料番号1～5は参考例である。上記のようにして得たシリコーンゴム組成物を120℃、50kg/cm²の条件下において10分間プレス加硫して厚さ2mm、巾10mm、長さ100mmのシリコーンゴム片にそれぞれ成形した。それらをさらに150℃、1時間後加硫したものについて自己消火性試験を行なつた。

自己消火性試験は、上記の処理を施したシリコーンゴム片にあらかじめその長手方向に10mm間隔に目盛をつけておいて、ゴム片の一方の端から10mmの箇所を内径10mmのブンゼンバーナの青色炎（約1,100℃）の頂点に直角に15秒間おいた後それを取り出して直径80mm長さ200mmのガラス円筒内に垂直に吊し、ゴム片の燃焼が完全に消えるに要した時間および延焼焼失した部分の長さを測定して自己消火性

- 11 -

の良否を比較した。表1中の燃焼長さとは、試験ゴム片の焼失部分の長さから炎に当てた10mmの部分差引いた値である。試験結果は表1に示す通りである。

表 1

試験試料 番 号	白 金 (ppm)	酸化鉄(重量部) xとyの比			燃焼時間 (秒)	燃焼長さ (mm)
		xとyの比				
		0.05	0.2	1.0		
1	0	0	0	0	165	全 焼
2	0	15	0	0	156	全 焼
3	0	0	15	0	160	全 焼
4	0	0	0	15	162	全 焼
5	42.5	0	0	0	198	75
6	42.5	1	0	0	86	45
7	42.5	5	0	0	43	10
8	42.5	10	0	0	28	5
9	42.5	30	0	0	20	5
10	42.5	0	1	0	75	40
11	42.5	0	5	0	38	8
12	42.5	0	10	0	22	3
13	42.5	0	20	0	20	3
14	42.5	0	30	0	18	0
15	42.5	0	0	1	79	40
16	42.5	0	0	5	36	10
17	42.5	0	0	10	26	4
18	42.5	0	0	20	22	2
19	42.5	0	0	30	16	0

- 13 -

- 12 -

また、この実施例の試験試験料番号8、12、15、16、17、18および19につき水中浸漬後の自己消火性試験を行なつた。すなわちこれらのシリコーンゴム片を水中に24時間浸漬した後取り出し、表面を乾燥して前記した自己消火性試験を行なつた。その結果を表2に示す。

表 2

試験試験料 番 号	燃焼時間 (秒)	燃焼長さ (mm)
8	30	5
12	22	5
15	76	35
16	35	6
17	26	2
18	20	2
19	13	0

- 14 -

実施例 2

ジフェニルシロキサン単位を5.0モル%およびメチルビニルシロキサン単位を0.2モル%含み、粘度2,500万センチストークス(25℃)のポリジメチルシロキサンゴムを使用し、実施例1と同様にシリコンゴム原料を配合調製した。これに塩化白金酸および一般式 $(\text{FeO})_x(\text{Fe}_2\text{O}_3)_y$ における x と y の比が0.2の酸化鉄を表3に示す割合で加えて試験試料をつくり、実施例1に示す試験法を適用して自己消火性試験を行なった。その結果は表3に示す通りである。試験試料番号20、21は参考例である。

表 3

試験試料番号	白金 (ppm)	酸化鉄 (重量部)	燃焼時間 (秒)	燃焼長さ (mm)
20	0	0	185	全焼
21	42.5	0	45	25
22	42.5	5	21	5
23	42.5	15	19	3
24	42.5	25	18	0

- 15 -

の試料につき実施例1に示す自己消火性試験を行なった。得られた試験結果は表4に示す通りである。試験試料番号25、26、29および32は参考例である。

表 4

試験試料番号	有機過酸化物 (重量部)	白金 (ppm)	酸化鉄 (重量部)	燃焼時間 (秒)	燃焼長さ (mm)
25	過酸化2,4-ジクロロベンゾイル	0	0	176	全焼
26		42.5	0	112	76
27		42.5	5	28	5
28	0.9	42.5	15	16	2
29	過酸化ジクミル	42.5	0	128	70
30		42.5	5	34	8
31	0.4	42.5	15	23	5
32	過酸化ジブチル	42.5	0	122	75
33		42.5	5	29	10
34	0.3	42.5	15	20	3

表4で明らかなように、本発明による組成物は有機過酸化物の種類によつて自己消火性に差のないことがわかる。

- 17 -

実施例 3

メチルビニルシロキサン単位を0.1モル%含み、1,900万センチストークス(25℃)のポリジメチルシロキサンゴム93重量部、メチルビニルシロキサン単位を10モル%含み、1,000万センチストークス(25℃)のポリジメチルシロキサン7重量部、煙燐質シリカ25重量部、ポリジメチルシロキサン油で処理された煙燐質シリカ30重量部、加工助剤としてジメチルジクロロシランの加水分解で得られた直鎖状シロキサン5.0重量部をシリコンゴム製造の常法により混合した後150℃で3時間加熱処理した。得られたゴム原料に代表的な3種類の有機過酸化物をポリジメチルシロキサン100重量部に対しそれぞれ表3に示す配合割合で加え、さらに実施例1と同種の白金および一般式 $(\text{FeO})_x(\text{Fe}_2\text{O}_3)_y$ における x と y の比が0.2の酸化鉄を表3に示す配合割合で加えて冷混練りした後、実施例1と同一条件でプレス加硫と後加硫を施して試験試料を作製し、これら

- 16 -

実施例 4

実施例1に示す試験試料番号1のシリコンゴム組成物に、一般式 $(\text{FeO})_x(\text{Fe}_2\text{O}_3)_y$ における x と y の比が0.2の酸化鉄をポリジメチルシロキサンゴム100重量部に対し15重量部添加し、その原料を使用して白金化合物の種類および添加量の検討を行なった。得られたゴムの後加硫条件は150℃、1時間である。作製した8種の試験試料について得られた結果を表5に示す。

表 5

試験試料番号	白金化合物の種類	白金 (ppm)	燃焼時間 (秒)	燃焼長さ (mm)
35	塩化白金酸	20	21	5
36		100	28	8
37	塩化白金酸とビニルシロキサンの錯体	20	23	5
38		50	18	2
39		100	16	6
40	塩化白金酸とオクチルアルコールの錯体	20	26	7
41		50	19	3
42		100	22	5

- 18 -

上記した実施例の結果から明らかなように、
この発明に係るシリコーンゴム組成物は自己消
火性にすぐれており、加熱に対して安定性があ
るばかりでなく湿気に対しても影響を受けるこ
とがなく、しかも十分な弾性と加工性を保持す
ることが確認された。

特許出願人

東芝シリコーン株式会社

代理人

古 谷 驊
羽 鳥 修

5 添附書類の目録

- | | |
|-----------------|-----|
| (1) 明 細 書 | 1 通 |
| (2) 委 任 状 | 1 通 |
| (3) 出願書 査 請 求 書 | 1 通 |
| (4) 願 書 副 本 | 1 通 |



6 前記以外の発明者及び代理人

(1) 発 明 者

横浜市鶴見区磯岡町1660番地
東芝駒岡寮

舟 橋 裕 一

大和市上和田2412 上和田団地4-5-404

佐 藤 昌 六

(2) 代 理 人

東京都中央区日本橋横山町1の3中井ビル

(7653) 弁理士 羽 鳥 修

